

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-269461

(43)Date of publication of application : 25.09.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/36

(21)Application number : 03-030564

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 26.02.1991

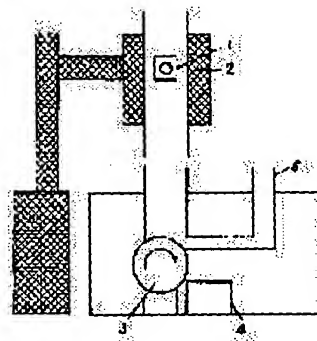
(72)Inventor : KANBARA TERUHISA
TONOMURA TADASHI
TAKEYAMA KENICHI

(54) FULL-SOLID LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a full-solid lithium secondary battery using a solid electrolyte which substantially has no possibility of an internal short-circuit by reducing the electron conductivity of the solid electrolyte.

CONSTITUTION: A full-solid lithium secondary battery is formed by using, as a component, a solid electrolyte prepared by quenching an oxyacid salt lithium ion conductive solid electrolyte or a molten material forming it in oxygen atmosphere and making the valence of a transition metal forming the oxyacid monovalent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int. Cl.⁵

H 0 1 M 10/36

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平3-30564

(22) 出願日

平成3年(1991)2月26日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者

神原 輝寿

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者

外邨 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者

竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人

弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

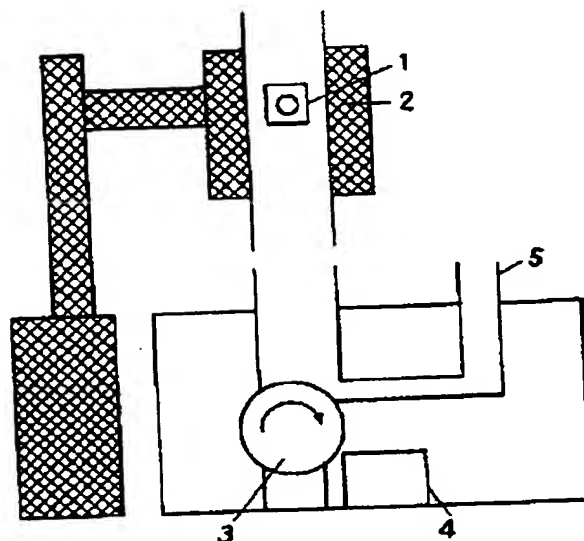
(54) 【発明の名称】 全固体リチウム二次電池

(57) 【要約】

【目的】 本発明は固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池に関し、とくに固体電解質の電子伝導性を低減することで、実用上、内部短絡の心配のない全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【構成】 酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質またはそれを構成する融解物を酸素雰囲気中で急冷し、酸素酸を構成する遷移金属の原子価を単一原子価にすることにより製造した固体電解質を構成要素とし、全固体リチウム二次電池を構成する。

1- グラッシ-カーボン製電極
2- 赤外イメージ炉
3- 回転ローラ
4- ガラス製容器
5- 酸素導入口



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素酸を構成する遷移金属の原子価が単一原子価である酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質を構成要素とする全固体リチウム二次電池。

【請求項2】 酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質またはそれを構成する原材料の融解物を酸素雰囲気中で急冷することにより製造した固体電解質を構成要素とする全固体リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は全固体リチウム二次電池に関し、特に固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体電解質を用いた全固体電池は漏液の心配のない高信頼性を実現するものとして大きく注目されており、特にリチウムを用いたものは高容量を有する電池として期待されている。既に $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のリチウムイオン伝導性固体電解質は心臓のペースメーカーの駆動用電源を構成する際の固体電解質として用いられている。しかしながら、このようにリチウムイオン伝導性固体電解質が実用素子として用いられている例は少なく、その原因はリチウムイオン伝導性固体電解質のイオン伝導度の低さによるものである。このような問題点を克服するため、比較的高いイオン伝導度を有する固体電解質として、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ に代表される酸素酸塩系のリチウムイオン伝導性固体電解質が提案されている。この固体電解質は、各原材料を所定量混合し、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中でガラス封管し、加熱融解した後、自然放冷または、液体窒素中で急冷する手法が固体イオニクス（講談社 1986年発行 P 77）で述べられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような方法で合成した固体電解質は電子伝導度が大きく、たとえば、これらを用いて作成した固体電池は、特に高温雰囲気中へ置くと時間とともに電圧が低下するいわゆる自己放電が大きいという課題を有していた。本発明はこのような課題を解決するもので、自己放電の極めて小さい全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上述の課題を解決するため本発明の全固体リチウム二次電池は、酸素酸を構成する遷移金属の原子価が単一原子価である酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質を構成要素とし、さらに酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質またはそれを構成する原材料の融解物を酸素雰囲気中で急冷することにより製造した固体電解質を構成要素とするものである。

【0005】

【作用】 上述の課題に対し、発明者らは、酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質の融解物を酸素雰囲気中で急冷すると、電子伝導性が著しく低下し、また同時にイオン伝導度が向上することを見いだした。これは、以下の作用にもとづくものと考えられる。

【0006】 つまり、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ に代表されるリチウムイオン伝導性固体電解質は、従来の技術で記載した製造方法に従うと、その組成である酸素酸の部分に若干の非化学量論組成成分を有し、そのため酸素酸を形成するV等の遷移金属は混合原子価数となり、この混合原子価の部分電子がホッピング伝導し、これが、固体電解質の電子伝導性を生むと考えられる。たとえば、上述の $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ はアルゴン等の不活性ガス雰囲気中またはガラス封管中で融解し、自然放冷、または液体窒素中で急冷するとVの原子価は4価と5価の混合物となり、そこを経路とする電子伝導性が発生する。ところが、この融解物を酸素雰囲気中で急冷するとVの原子価が、5価に統一され上述のホッピングによる電子伝導性が消滅することとなる。

【0007】

【実施例】 以下本発明の一実施例の全固体リチウム二次電池について図面を基にして具体的に説明する。

【0008】（実施例1）図1において、 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 V_2O_5 の粉体を17:4:3のモル比で定量、ノルマルヘキサンに分散し、乾燥空気中600℃で3時間加熱後、室温まで放冷する。その後、これをグラッシーカーボン製の容器1にいれ、その後、酸素を1体積%含有するアルゴンガスをフローした赤外線イメージ炉2の中で、約700℃まで加熱することにより前記調整材料を融解する。これを、チタニウムを表面にコートした十分な熱容量を有する回転ローラー3上に、滴下することにより前記融解物を10℃/秒の冷却速度で急冷し、ガラス製容器4に採取する。融解物が急冷される回転ローラー3およびその周囲の雰囲気は、酸素導入口5より導入される酸素により、酸素雰囲気中に保たれている。最後に、これを乾燥空気雰囲気中で粉砕し、組成式 $0.4\text{Li}_4\text{SiO}_4-0.6\text{Li}_3\text{VO}_4$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質Aを得た。これに対する比較例として、 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 V_2O_5 の粉体を17:4:3のモル比で定量、ノルマルヘキサンに分散し、乾燥空気中600℃で3時間加熱後、室温まで放冷し、粉砕して得られる微粉末を3ton/cm²の圧力で加圧成型したものを石英ガラス容器中に封入し、1000℃で1時間焼結した後、室温まで放冷、これを乾燥空気雰囲気中で粉砕し、リチウムイオン伝導性固体電解質Bを得た。なお前述の製造工程で使用した雰囲気ガスは、すべて純度99.9%以上のものである。また、本実施例では融解物の冷却速度として10℃/秒で行なったが、10℃~107℃/秒でも同様の効果を生む。

【0009】このようにして作成したりチウムイオン伝導性固体電解質A及び従来より公知の製造法で作成したBを構成要素として、それぞれ本実施例の全固体二次電池C及び比較例の電池Dを作成した。図2において、6及び8は、 MoS_2 で示される電池活物質100mgと前記固体電解質100mgとを混合後、 3ton/cm^2 の圧力で加圧成型する事により作成した正極及び負極であり、7は前記固体電解質500mgよりなる固体電解質層、また9は金属ニッケルよりなるリード端子であり、正極6及び負極8の側面にカーボンペーストにより接着した。正極6、電解質層7、負極8の接合は全体を直径10mmの金型に入れ 3ton/cm^2 の圧力で加圧することにより行なった。最後にエポキシ樹脂を用いて封止層10を形成して全体を封止し、本実施例の電池C及びDとした。以上の構成において、実施例の電池Cには固体電解質Aを、また比較例の電池Dには固体電解質Bを用いた。

【0010】以上のように作成した電池C及びDに対して、高温雰囲気での保存による電圧保持試験を行なった。試験は、予め室温において3ボルトで24時間充電したものを、100℃の温度に保たれた恒温槽にいれ、電池電圧の保存日数による低下を評価することにより行なった。

【0011】図3より明らかなように、融解物を酸素雰囲気中で急冷する事により作成した電解質Aを構成要素とする本実施例の電池Cは、従来通りの製造法により作成された電解質Bを構成要素とする比較例の電池Dと比較して、高温保存による保持電圧の低下が著しく減少した。

【0012】さらに、固体電解質A及びBを構成するVの原子価をXPS(X線光スペクトロスコピー)により確認したところ、固体電解質Bの試料中では、5価のVに対し4価のVが約50原子%存在したのに比べ、固体電解質Aの試料中ではXPSの検出限界である1原子%以下になったことを確認し、上述の作用で記載した要因を証明する結果を得た。

【0013】なお、本実施例では、固体電解質を構成する原材料の融解物を酸素雰囲気中で急冷したが、従来の製造法に従い作成された固体電解質を融解し、酸素雰囲気中で急冷ても、同様の効果を生むことはいうまでもない。

【0014】(実施例2)本実施例では、酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質である $0.6\text{Li}_2\text{GeO}_4-0.4\text{Li}_2\text{VO}_4$ を例に取り、本実施例の全固体リチウム二次電池について記載する。なを、合成は、実施例1の図1で示した製造装置と同一のものをを用いた。

【0015】 Li_2CO_3 、 GeO_2 、 V_2O_5 の粉体を9:3:1のモル比で定量、ノルマルヘキサンに分散し、乾燥空气中600℃で3時間加熱後、室温まで放冷

する。その後、これをグラッシーカーボン製の容器1にいれ、その後、酸素を1体積%含有するアルゴンガスをフローした赤外線イメージ炉2の中で、約700℃まで加熱することにより前記調整材料を融解する。これを、チタニウムを表面にコートした十分な熱容量を有する回転ローラー3上に、滴下することにより前記融解物を10℃/秒の冷却速度で急冷し、ガラス製容器4に採取する。融解物が急冷される回転ローラー3およびその周囲の雰囲気は、酸素導入口5より導入される酸素により、酸素雰囲気中に保たれている。最後に、これを乾燥空気雰囲気中で粉砕しリチウムイオン伝導性固体電解質Eを得た。これに対する比較例として、 Li_2CO_3 、 GeO_2 、 V_2O_5 の粉体を9:3:1のモル比で定量、ノルマルヘキサンに分散し、乾燥空气中600℃で3時間加熱後、室温まで放冷し、粉砕して得られる微粉末を 3ton/cm^2 の圧力で加圧成型したものを石英ガラス容器中に封入し、800℃で1時間焼結した後、室温まで放冷、これを乾燥空気雰囲気中で粉砕し、リチウムイオン伝導性固体電解質Fを得た。なお前述の製造工程で利用した雰囲気ガスは、すべて純度99.99%以上のものである。また、本実施例では融解物の冷却速度として10℃/秒で行なったが、10℃~10℃/秒でも同様の効果を生む。

【0016】このようにして作成したりチウムイオン伝導性固体電解質E及び従来より公知の製造法で作成したFを構成要素として、それぞれ本実施例の電池G及び比較例の電池Hを作成した。図4において、11及び13は、化学式 TiS_2 で示される電池活物質100mgと前記固体電解質100mgとを混合後、 3ton/cm^2 の圧力で加圧成型する事により作成した電極であり、12は前記固体電解質500mgよりなる固体電解質層、また14は金属ニッケルよりなるリード端子であり、正極11及び負極13の側面にカーボンペーストにより接着した。正極11、電解質層12、負極13の接合は全体を直径10mmの金型に入れ、 3ton/cm^2 の圧力で加圧することにより行なった。最後にエポキシ樹脂で封止層15を形成して全体を封止し、本実施例の電池G及びHとした。以上の構成において、本実施例の電池Gには固体電解質Eを、また比較例の電池Hには固体電解質Fを用いた。

【0017】以上のように作成した電池G及びHに対して、高温雰囲気での保存による電圧保持試験を行なった。試験は、予め室温において3ボルトで24時間充電したものを、100℃の温度に保たれた恒温槽にいれ、電池電圧の保存日数による低下を評価することにより行なった。

【0018】図5より明らかなように、融解物を酸素雰囲気中で急冷する事により作成した電解質Eを構成要素とする本実施例の電池Gは、従来通りの製造法により作成された電解質Fを構成要素とする比較例の電池Hと比較

較して、高温保存による保持電圧の低下が著しく減少した。

【0019】さらに、固体電解質E及びFを構成するWの原子価をXPS（X線光スペクトロスコーピー）により確認したところ、固体電解質F試料中では、6価のWに対し5価のWが約50原子%存在したのに比べ、固体電解質Eの試料中ではXPSの検出限界である1原子%以下になったことを確認し、上述の作用で記載した要因を証明する結果を得た。

【0020】なお、本実施例では、固体電解質を構成する原材料の融解物を酸素雰囲気中で急冷したが、従来の製造法に従い作成された固体電解質を融解し、酸素雰囲気中で急冷ても、同様の効果を生むことはいうまでもない。

【0021】以上の実施例では、酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質として $0.4\text{Li}_2\text{SiO}_4-0.6\text{Li}_2\text{VO}_4$ 及び $0.6\text{Li}_2\text{GeO}_4-0.4\text{Li}_2\text{VO}_4$ を電解質として用いた全固体リチウム二次電池を例に取り、本実施例の効果を記載したが、とくにこの材料に限定する必要はなく、公知の酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質の製造にも有効であることはいうまでもない。

(4)

【0022】

【発明の効果】

以上の実

施例の説明で明らかなように本発明の全固体リチウム二次電池に従えば、自己放電の極めて小さい全固体リチウム二次電池を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の全固体リチウム二次電池の構成要素である酸素酸塩系リチウムイオン伝導性固体電解質の製造装置の構成の概念を示す断面図

10 【図2】実施例1の全固体二次電池C及びDの構成を示す断面図

【図3】同全固体二次電池C及びDの特性を示すグラフ

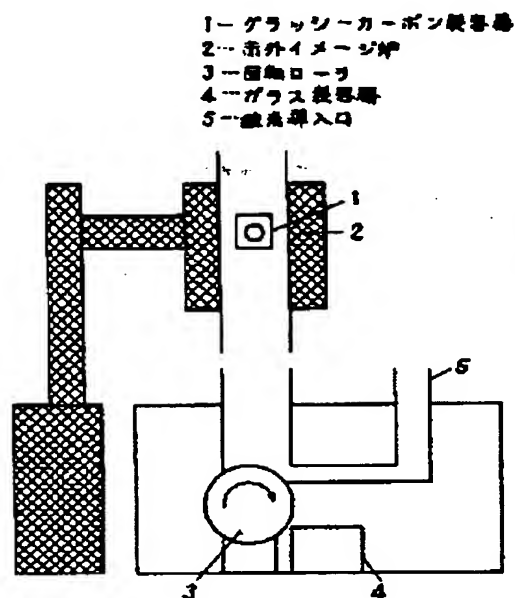
【図4】実施例2の全固体二次電池G及びHの構成を示す断面図

【図5】同全固体二次電池G及びHの特性を示すグラフ

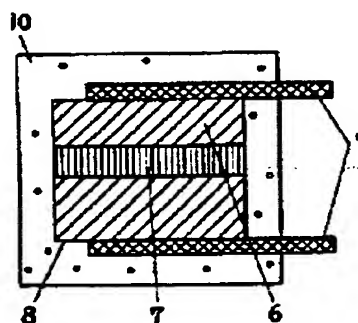
【符号の説明】

- 1 グラッシーカーボン製の容器
- 2 赤外線イメージ炉
- 3 回転ローラ
- 4 ガラス製容器
- 5 酸素導入口

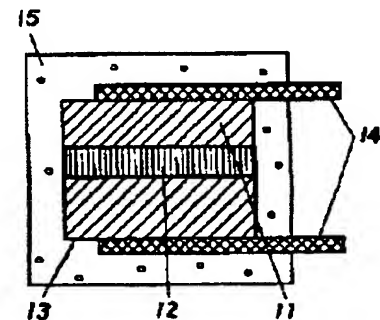
【図1】



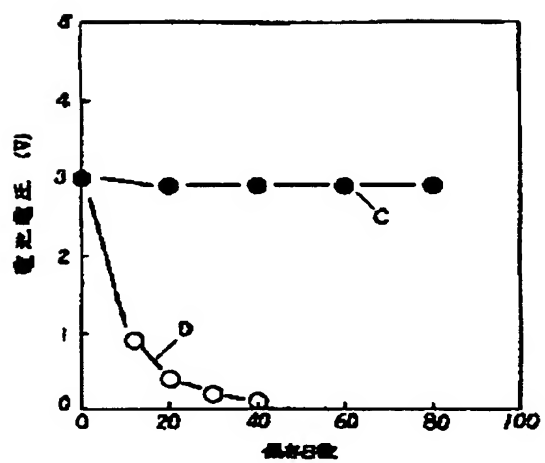
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

